

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 6 月 23 日 (23.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/056913 A1

- (51) 国際特許分類: D06N 3/00 広島県 三原市 円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式会社 三原事業所内 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018853 (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 10 日 (10.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-416304 2003 年 12 月 15 日 (15.12.2003) JP  
特願 2004-94669 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人コードレ株式会社 (TEIJIN CORDLEY LIMITED) [JP/JP]; 〒694-0041 島根県 大田市 長久町長久イ-4 4 6 番地 Shimane (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野 均 (ONO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒723-0015 広島県 三原市 円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式会社 三原事業所内 Hiroshima (JP). 菊池 正芳 (KIKUCHI, Masayoshi) [JP/JP]; 〒723-0015 広島県 三原市 円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式会社 三原事業所内 Hiroshima (JP). 前田 諭志 (MAEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒723-0015 広島県 三原市 円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式会社 三原事業所内 Hiroshima (JP). 大川 信夫 (OHKAWA, Nobuo) [JP/JP]; 〒723-0015
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LEATHER-LIKE SHEET MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 皮革様シート状物およびその製造方法

(57) Abstract: A leather-like sheet material characterized in that a fibrous base material and an elastomer film layer are bonded to each other by means of an adhesive layer of water-soluble or water-dispersible elastic polymer containing a silicone compound. This leather-like sheet material can be provided by a process for producing a leather-like sheet material through bonding of a fibrous base material and an elastomer film layer to each other, wherein a water solution or water dispersion of elastic polymer containing a silicone compound is applied onto the bonding surface of at least either a fibrous base material or an elastomer film layer, and dried. Thus, there can be provided a leather-like sheet material that excels in abrasion resistance and also in peel strength and flexibility, and provided a process for producing the same.

(57) 要約: 繊維質基材と弾性体フィルム層とが、シリコン化合物を含有しかつ水溶性または水分散性の弾性高分子よりなる接着剤層を介して接着されていることを特徴とする皮革様シート状物。この皮革様シート状物は、繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せて皮革様シート状物を製造する方法において、該繊維質基材または弾性体フィルム層の少なくともいずれか一方の貼り合せ面上に、シリコン化合物を含有しかつ弾性高分子の水溶液または水分散液を塗布し乾燥することにより製造される。本発明によれば、耐摩耗性に優れ、同時に剥離強力と柔軟性が優れた皮革様シート状物およびその製造方法が提供される。



WO 2005/056913 A1

## 明 細 書

## 皮革様シート状物およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、皮革様シート状物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは繊維質基材と弾性体フィルム層とを接着剤層によって接着してなる銀付調の人工皮革に最適な皮革様シート状物およびその製造方法に関する。

## 10 背景技術

表面に弾性体層を有する銀付調の皮革様シート状物は、人工皮革あるいは合成皮革として、靴、ボール、鞆、家具や車両用の表皮および衣料などの広い用途に使用されているが、近年各用途において柔軟性を維持しつつ耐摩耗性に優れたものが求められてきている。

- 15     そして皮革様シート状物は、繊維質基体上に弾性体フィルム層をラミネートして得られる皮革様シート状物が比較的フィルム層が厚く、耐摩耗性に優れているといわれている。このようなラミネート法による皮革様シート状物の耐摩耗性をさらに向上させる手法としては、例えば特開平 9 - 3 1 6 8 2 号公報にはフィルム層がシリコーン変性ポリウレタンにより形成された合成皮革が、特開 2 0 0 0
- 20     - 2 4 8 4 7 2 号公報にはフィルム層がポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコーン変性ポリウレタン樹脂でありかつ接着剤層が非架橋型ポリウレタン樹脂からなる皮革様シートが提案されている。

- しかしこれらのものは弾性体フィルム層の摩擦係数を下げ耐摩耗性を向上させるものの、フィルム層と接着剤層との接着力を低下する傾向にあり、剥離がおき
- 25     やすくなるという問題があった。また、接着剤が有機溶剤系を使用するため、繊維質基材中に接着剤である弾性高分子が侵入しやすく、皮革様シート状物が硬くなるという問題があった。

また接着剤としての弾性高分子は有機溶剤が主として使用されるため、乾燥後

もシート状物中に有機溶剤が残留するという問題もあった。一方通常有機溶剤は数種類を混合して用いられるので、乾燥工程で揮発した有機溶媒の回収は極めて困難であり、そのため大気中に放出される量が多くなり、地球環境に対する影響が懸念されていた。

5

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、第1の目的はシート状物の耐摩耗性を向上させながら、同時に剥離強力と柔軟性とが優れた皮革様シート状物およびその製造方法を提供することにある。さらに第2の目的は、有機溶剤を使用しないで、つまり水を溶媒として接着剤を使用し、実質的に有機溶媒を含まないシート状物およびその製造方法を提供することにある。

10

課題を解決するための手段

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は繊維質基材と弾性体フィルム層とが、シリコン化合物を含有しかつ水溶性または水分散性の弾性高分子よりなる接着剤層を介して接着されていることを特徴とする皮革様シート状物によって達成されることが見出された。

15

また、他の目的は、繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せて皮革様シート状物を製造する方法において、該繊維質基材または弾性体フィルム層の少なくともいずれか一方の貼り合せ面上に、シリコン化合物を含有しかつ弾性高分子の水溶液または水分散液を塗布し、乾燥することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法によって達成されることが見出された。

20

25 発明を実施するための最良の形態

次に本発明の皮革様シート状物およびその製造方法について、さらに具体的に説明する。

本発明の皮革様シート状物における繊維質基材を構成する繊維としては、例え

ばナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー610、ナイロンー11、ナイロンー12等のポリアミド繊維；ポリエチレンテレフタレート、ポリトリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびこれらを主成分とする共重合ポリエステル等のポリエステル繊維、あるいはこれらの数種の混合繊維等があげられる。中でもポリエチレンテレフタレート繊維あるいはナイロンー6繊維が生産安定性、コスト等の面から好ましい。特に繊維としてポリエステル繊維を主として含む場合には本発明の効果をより効率的に発現するためより好ましい。

また、これらの繊維の繊維度は細いほど好ましいが、0.0001 d t e x ~ 2 d t e x が一般的に用いられている。さらには0.001 ~ 0.3 d t e x であることが好ましい。2 d t e x を超える繊維度の繊維の場合、皮革様シート状物としては風合いが硬くなりすぎる傾向にある。風合い面や物性からはさらには繊維質基材を構成する繊維が、分割型繊維であることが、さらにはポリエステルとナイロンから構成される分割型繊維であることが好ましい。これらの繊維は、従来公知の紡糸方法で得ることができ、繊維度を細くする場合には、例えば混合紡糸繊維、海島紡糸繊維または剥離分割繊維の製造方法を適用できる。

繊維質基材を構成する繊維としては長繊維であることが好ましい。通常不織布は10 cm以下の短繊維から形成されるが、連続した長繊維を用いることにより、風合いと縦と横との強度のバランスをとれることが可能となる。また、シート状物の断面等からの繊維の脱落が少なく、裏面の触感にも優れたものとなる。

さらに繊維質基材における繊維集合体の見掛け密度としては0.25 ~ 0.35 g / c m<sup>3</sup>の範囲が好ましい。密度が低い場合には、繊維をニードルパンチなどで絡合させた後、収縮させることが好ましい。このときの収縮率は元の面積より20 ~ 50 % 収縮させることが適当である。また、その表面を平滑にするために、繊維集合体（不織布）表面を鏡面の金属ロールでニップすることも好ましい。

本発明で用いられる繊維質基材としては、上記のような繊維により実質的に構成される繊維集合体のみならず、繊維集合体中に弾性高分子を含む複合体が挙げられる。繊維集合体としては、従来の人工皮革、あるいは合成皮革として用いられている織物、編物、不織布等が好適に用いられる。

繊維集合体と弾性高分子で構成される複合体としては、上記繊維集合体中に弾性高分子を複合したものであり、例えば繊維集合体に弾性高分子の溶液、あるいは分散液を含浸、乾燥したいわゆる含浸複合体、あるいはこれらの含浸複合体の表面に同一または異なった弾性高分子の層が形成されたものである。弾性高分子としては、例えばSBR、NBR、ポリウレタン、ポリエステルエラストマーおよびアクリル酸エステル等があげられる。これらの弾性高分子を繊維集合体と複合化する方法としては、弾性高分子を溶剤で溶解させた溶液、あるいは弾性高分子を分散媒で分散させた分散液を繊維集合体に含浸させ、溶剤あるいは分散媒を抽出、あるいは蒸発で除去する方法が一般的である。中でも弾性高分子の水分散液を使用する方法が作業環境などの面で好ましい。他の方法としては、弾性高分子の熱溶融物を繊維構造体に含浸させる方法、弾性高分子の原料、あるいは未反応中間物を含浸させた後弾性高分子として形成させる方法があげられる。

これらの方法で得られる複合体は、弾性高分子の溶液、あるいは分散液、あるいは液状物を含浸させた後、弾性高分子の表面残液のかきとり度合いで、その表面が繊維のみで形成されているもの、あるいは繊維と弾性高分子が混在しているものがある。表面に繊維がわずかでも存在していればよいが、繊維の存在量が多い方が効果的である。

このような繊維質基材としては0.5～2mmの厚さを有することが好ましい。

本発明の皮革様シート状物は、前記繊維質基材と弾性体フィルム層とが接着した構造を有している。この弾性体フィルム層は弾性高分子より主として形成されるものである。

ここで用いられる弾性高分子としては、例えばSBR、NBR、ポリウレタン、ポリエステルエラストマーおよびアクリル酸エステル等があげられる。中でも、ポリウレタンが好ましく、さらにはポリカーボネート／ポリエーテル系のポリウレタンが好ましく、または無黄変型のポリウレタンであることが好ましい。これらのフィルム層を採用することにより皮革様シート状物の表面としての耐久性や柔軟性に優れたものとすることができる。

繊維質基材とフィルム層とを接着するためにはこのフィルム層は離型紙上で形

成したものであることが好ましい。離型紙上に弾性高分子のフィルム層を形成させる方法としては、弾性高分子を溶剤に溶解させた溶液、あるいは弾性高分子を分散媒に分散させた分散液を離型紙上にコーティングし、溶剤あるいは分散媒を蒸発させる方法をとることができる。中でも弾性高分子の水分散液を用いる方法  
5 が作業環境等の面で好ましい。

フィルム層の厚さは、繊維質基材の厚さとのバランスで、風合いに適した厚さに決定すべきであるが、一般には $10\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $30\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。該厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ に満たない場合は、皮革様シート状物の表面性能、例えば耐黄変色性、耐加水分解性、接着性等の性  
10 能を得にくい傾向にある。また、該厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ を超えると表面の風合いが硬くなりやすく、皮革様シート状物らしい風合いを得にくい傾向にある。

本発明の皮革様シート状物は、前記した繊維質基材と弾性体フィルム層とが接着剤により接着されている構造を有しているが、その際接着剤は弾性高分子よりなる層状を形成していること、その接着剤は水溶性または水分散性であることお  
15 よびその接着剤はシリコン化合物を含有していることに特徴を有している。

従って本発明の皮革様シート状物は、予め準備された繊維質基材および弾性フィルム層のいずれか一方の表面に接着剤を塗布し、繊維質基材および弾性体フィルム層を接着剤層を介して貼り合せて乾燥させる、いわゆるラミネート法によつて製造される。この際接着剤が弾性高分子の水溶液または水分散液であつて、か  
20 つこの水溶液または水分散液にシリコン化合物が含有したものが使用される。

接着剤層を形成する接着剤は、弾性高分子であり、具体的にはポリウレタン系のものまたはポリオレフィン系のものが挙げられるが、ポリウレタン系が好ましく、接着性ととともに柔軟性や耐摩耗性に優れる皮革様シート状物が得られる。ポリウレタン系の中でも、ポリカーボネート／ポリエーテル系のポリウレタンが好  
25 ましく、皮革様シート状物のフィルム層と接着剤層からなる表皮層の耐久性や柔軟性に優れている。

さらに本発明の接着剤は、水溶性または水分散性であり、水溶液または水分散液の形で使用される。このような水性接着剤であるので、シリコン化合物を容

易に含有することができる。

一般的に接着剤は極性有機溶剤には溶解するが非極性有機溶剤には溶解し難く、シリコン化合物は逆に、極性有機溶剤には溶解せず、非極性有機溶剤に溶解する。本発明では接着剤が有機溶剤系ではなく水系であるために、これら溶解性の問題を解決することができる。

また、本発明においては水性接着剤を用いているために、得られる皮革様シート状物の風合いも向上する。従来の皮革様シート状物、例えば人工皮革の製法では、接着剤として有機溶剤を使用して溶解された有機溶剤溶液タイプを使用することが一般的であるが、この方法では有機溶剤が含まれているため繊維質基材への接着剤の浸透厚さの制御が困難であり、風合いにバラツキが発生しやすい。また、有機溶剤が繊維質基材に含まれている弾性高分子の良溶剤である場合には、その弾性高分子を膨潤あるいは溶解して再接着し、本来の繊維質基材の風合いを損ねやすい。本発明では水系の接着剤を用いているので、接着の際の有機溶剤による風合いへの悪影響が起らない。

ただし水性接着剤は一般にその得られる膜が水に対して膨潤あるいは溶解し易いため、これを解決するために架橋反応タイプ、いわゆる2液タイプの接着剤であることが好ましい。ここで用いられる架橋剤としては、メラミン系、ポリイソシアネート系、エポキシ系等があげられるが、中でも作業環境面、柔軟性等の面でポリイソシアネート系が好ましい。

本発明で用いる接着剤の水溶液または水分散液中はシリコン化合物を含むものであるが、そのシリコン化合物としては、ジメチルシリコンオイル、高分子ジメチルシリコン、アミノ変性シリコンオイル、高分子アミノ変性シリコン、反応性H-シリコン、あるいはこれらの変性化合物などを好ましく挙げることができるが、またこれらを混合して用いても良い。特に本発明で用いるシリコン化合物としては反応性H-シリコン特にメチルヒドロジェンシリコンオイルが好ましく、柔軟化、耐摩耗性の向上の効果が大きい。

ここで反応性H-シリコンとはSi-H基を含有するシリコンである。

これらシリコン化合物は、接着剤中でのマイグレーションにより、繊維質基

材の表面層の繊維と接着剤表面との間に、固化されたシリコーン膜を形成すると考えられる。そしてこのシリコーン膜が、繊維と接着剤との摩擦係数を低下させ繊維の自由度を高め柔軟にするとともに、柔軟性等が摩擦時の力学的刺激を緩和し耐摩耗性さえも向上させる。

- 5      本発明で用いられるシリコーン化合物は乳化剤により水分散液、あるいは水溶液として用いることが好ましい。このようなシリコーン化合物は、水系の接着剤である水分散液、あるいは水溶液に混合されて使用される。

- 10      本発明で用いられるシリコーン化合物としては、反応性H-シリコーンが特に好ましく、柔軟化、耐摩耗性をより向上させるが、この理由は、接着剤が塗布され、溶剤あるいは分散媒である水が乾燥される際に、オイル状であるH-シリコーンが接着剤が固化するにしたがって接着剤表面にはじき出され、その後H-シリコーンが反応して固化し、繊維質基材とフィルム層とを貼り合わせ乾燥して接着された時に、接着剤と繊維質基材を構成する繊維との接着拘束を防ぐことによると考えられる。

- 15      本発明の接着剤層における接着剤固型分中のシリコーン化合物の含有量は、0.5～8重量%であることが好ましい。該シリコーン化合物の存在量が少ない場合には、柔軟化効果、耐摩耗性向上効果が減少する傾向にある。また、該シリコーン化合物の存在量が多すぎる場合には、接着層の強度低下による接着強度の低下、耐屈曲性の低下を引き起こす傾向にある。特に好ましいシリコーン化合物の含有量
- 20      量は、固形分に換算して1.0～4.0重量%である。

また本発明の接着剤液の粘度は3,000～10,000 mPa・sであることが好ましい。粘度が低すぎると繊維質基材中に接着剤がもぐりこみやすく硬くなる傾向にあり、高すぎると繊維質基材とフィルム層との密着性が低下して接着力が低下する傾向にある。

- 25      本発明の接着剤層の厚さは30～150  $\mu\text{m}$ が好ましく、50～120  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。ここで接着層としては、弾性高分子よりなる層が連続している層である。例えば、たとえ繊維質基材表面に塗布したとしても、塗布した弾性高分子溶液が浸透しすぎて不連続になった場合は接着層とはならない。したがって接



着剤の基材への「浸透深さ」が「接着層」の一部にならない場合もある。

本発明の皮革様シート状物において、接着剤層中には気泡含有マイクロカプセル粒子を含有させることができる。接着剤層中に気泡含有マイクロカプセル粒子を含有させることにより、接着剤層が多孔化され、皮革様シート状物の柔軟性が向上し、また接着剤層の厚みが増加して皮革様シート状物の耐摩耗性が向上する。  
5 気泡含有マイクロカプセル粒子は、接着剤層中に接着剤の固形分重量に対して0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%の範囲で含有するのが望ましい。

接着剤層中に気泡含有マイクロカプセル粒子を含有させるには接着剤の水溶液または水分散液中に熱膨張性マイクロカプセル粒子を混合して得られた接着剤液  
10 を繊維質基材および／または弾性体フィルム層に塗布し、乾燥して繊維質基材と弾性体フィルム層を重ねて接着させる方法が好ましい。この接着の際、加圧下に加熱して熱膨張性マイクロカプセル粒子を熱膨張させることが望ましい。この加熱温度は100～130℃の金属加熱シリンダーによるロールを使用して行うのが好ましい。

15 熱膨張性マイクロカプセル粒子は、大きさ（径）が10～30  $\mu\text{m}$ のものが好ましく、熱膨張開始温度が80～120℃であるのが有利である。熱膨張性マイクロカプセル粒子は塩化ビニリデンやアクリロニトリルの共重合体で殻壁を構成したマイクロカプセル粒子であり、市販されているものを使用することができる。

本発明の皮革様シート状物は水溶性または水分散性の弾性高分子からなる接着  
20 剤層であるため、その含有する有機溶剤の量を減少させることができる。本発明の皮革様シート状物はその有機溶剤含有量が0.05wt%以下であることが好ましい。さらには0～0.03wt%であることが好ましい。有機溶剤の含有量が少ないほど使用中に接着剤層から揮発する有機溶剤の量が減少するため、環境的に好ましい。また、耐久性の点から耐有機溶剤性が高い方が好ましく、有機溶  
25 剤によって溶解しないことが、有機溶剤に触れた時に形状の変化がおきず好ましい。ここで有機溶剤としては、DMF、MEK、トルエン、メチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

前述したように本発明の皮革様シート状物は、繊維質基材と弾性体フィルム層

とが接着剤層を介して接着した構造を有し、その接着剤層は、シリコン化合物を含有しかつ水溶性または水分散性の弾性高分子よりなることに特徴を有している。

- 5 本発明の皮革様シート状物において、接着剤層は中間層としても存在するが、この接着剤層は繊維質基材との接触界面において繊維質基材の表面から 15 ～ 50  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 20 ～ 45  $\mu\text{m}$  の厚さで繊維質基材中へ侵入して接合していることが好ましい。

- 10 繊維質基材中に接着剤層を前記の厚さで侵入する方法の 1 つは、繊維質基材の表面に、シリコン化合物を含有する弾性高分子の水溶液または水分散液よりなる処理液を予め塗布し、処理液が繊維質基材の表面から 15 ～ 50  $\mu\text{m}$  の範囲で沈み込むように浸透させ、乾燥し、次いで塗布した表面に、弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し弾性体フィルム層を接着させる方法である。

- 15 処理液として用いられる弾性高分子（接着剤）の水分散液、あるいは水溶液の濃度は、20 ～ 65 重量％であることが必要であり、さらには 40 ～ 60 重量％であることが好ましい。該濃度が 20 重量％に満たない場合は、十分に繊維質基材表面の弾性高分子の存在比率を高めることができず、耐摩耗性が向上しない。また、該濃度が 60 % を超えた場合は、得られる人工皮革の風合い、特に表面の風合いが硬くなり好ましくない。粘度としては 1,000 ～ 20,000  $\text{mPa} \cdot \text{s}$  の範囲であることが好ましい。

- 20 前記処理液を繊維質基材上表面に塗布する方法としては特に制限は無いが、例えば基材上に存在する処理液をクリアランスを定めたナイフによってかきとるナイフコーティング法を採用すればよい。このとき接着剤（弾性高分子）の付着量は、乾燥後の固形分重量に換算して、15 ～ 60  $\text{g}/\text{m}^2$  であることが好ましい。塗布、浸透した接着剤（弾性高分子）の量が 60  $\text{g}/\text{m}^2$  を超える場合には、風  
25 合いが硬くなったり、接着剤の量が多いために浸透を深くする必要があり、結果的に繊維質基材の表面部分における接着剤の存在密度が小さくなり、最終的に得られるシート状物は耐摩耗性が低下する傾向にある。また、浸透した接着剤の量が 15  $\text{g}/\text{m}^2$  に満たない場合も耐摩耗性が低下する傾向にある。

前述したように、本発明の皮革様シート状物において接着剤層は、(i) シリコーン化合物を含有しかつ水溶性または水分散性の弾性高分子よりなる組成であるか或いは (i i) シリコーン化合物および気泡含有マイクロカプセル粒子を含有しかつ水溶性または水分散性の弾性高分子よりなる組成である。接着剤層は前

5 記 (i) または (i i) のいずれの組成であってもよく、そのいずれの場合でも均質な組成であってもまた後述するような不均質な組成であってもよい。例えば接着剤層は組成が異なる2層もしくは2層以上の層で構成することもできる。具体的には下記に例示するように接着剤層を多層によって構成することができる。

下記の例示において説明を簡単にするため接着剤層が2層である場合について述

10 べるが、3層またはそれ以上の層であってもよい。また第1層は繊維質基材側の層を意味し、第2層は弾性体フィルム層側の層を意味するものとする。

(a) 第1層と第2層とはいずれもシリコーン化合物を含有するが、その含有割合が異なる組成なる層より構成される。この場合、第1層の方が第2層に比べてシリコーン化合物の含有割合が高いことが望ましい。

15 (b) 第1層にはシリコーン化合物を含有し、第2層にはシリコーン化合物を含有しない組成よりなる層より構成される。

(c) 前記 (a) の構成において第1層および第2層のいずれにもさらに気泡含有マイクロカプセル粒子を含有する組成より構成される。

(d) 前記 (b) の構成において第1層および第2層のいずれにもさらに気泡含有

20 有マイクロカプセル粒子を含有する組成より構成されている。

(e) 第1層はシリコーン化合物を含有しかつ気泡含有マイクロカプセル粒子は実質的に含有しない組成よりなる層であり、他方第2層はシリコーン化合物を実質的に含有せずかつ気泡含有マイクロカプセル粒子を含有する組成よりなる層で構成される。

25 前記した (a) ~ (e) の例示は接着層が2層で構成される場合であって、これらの若干の改変によって3層もしくはそれ以上の層であってもよい。前記した例示において (a)、(b) および (e) が好ましく、特に (e) が好ましい。

本発明の皮革様シート状物は繊維質基材または弾性体フィルム層の表面上に接

着剤液を塗布し、最終的には繊維質基材とフィルム層とを貼り合わせ乾燥させて接着させる方法により製造される。より具体的には、例えばフィルム層として、離型紙上に弾性高分子の塗膜を形成し、その上にシリコン化合物を含む接着剤液を塗布し、次いで乾燥後、繊維質基材を重ねて任意の圧力の下で接着させる。

- 5 この際、特に表面に存在する繊維が多い繊維質基材を用いた場合には、接着剤はその繊維間に浸透し、シリコン化合物が有効に作用し、柔軟化効果と耐摩耗性向上効果を発揮する。接着剤液が繊維間に浸透する際、接着剤液の表面に排出されたシリコン化合物が離型効果を発揮し接着剤と繊維とが密着することを妨げ、繊維の自由度を保ったまま接着するため、柔軟化効果が発現するものと考えられる。

かくして本発明によれば、下記の皮革様シート状物の製造方法が提供される。

- (a) 繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せて皮革様シート状物を製造する方法において、該繊維質基材または弾性体フィルム層の少なくともいずれか一方の貼り合せ面上に、シリコン化合物を含有しかつ弾性高分子の水溶液または水分散液を塗布し、乾燥することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

(b) 該繊維質基材側の貼り合せ面上にシリコン化合物を含有しかつ弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し、一方該弾性体フィルム層側の貼り合せ面に、弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し、繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せ乾燥することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

- 20 (c) 該繊維質基材側の貼り合せ面上にシリコン化合物を含有しかつ弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し、一方該弾性体フィルム層側の貼り合せ面に、熱膨張性マイクロカプセルを含有する弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し、繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せ乾燥することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

- 25 前記(a)～(c)の方法は、本発明の皮革様シート状物の基本的な製造方法を説明したものであってこれらの改変は、本発明の皮革様シート状物を目的とする限り許容される。前記製造方法において該繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せて、繊維質基材層の接着剤層との接触界面において接着剤層を繊維質基材

の表面から15～50  $\mu\text{m}$ の厚さで侵入させる方法が好ましい。

- また、前記製造方法において該繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せ、乾燥後100℃～150℃の熱ロールにてニップすることにより、両者を接着させる方法が好ましい。この場合、接着剤液中に熱膨張性マイクロカプセル粒子が含有されていると、その粒子が膨張し気泡を含有する多孔質の接着剤層が形成される。

- 本発明の皮革様シート状物は、耐摩耗性が向上しながら、同時に剥離強力と柔軟性とに優れたものであり、スポーツシューズ、婦人・紳士靴などの靴用途、競技用各種ボール用途、家具・車輛等の表皮材、内装材、インテリア材などの産業資材用途、手帳・ノート等の装丁用途、衣料用途などの用途に好ましく用いることができる。

#### 実施例

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

- なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

##### (1) 耐摩耗性

ASTM D-3886法に準じ、サンドペーパーとして、HANDY ROLL P320J (NORTON社製) を使用し、フィルム層側から摩耗し摩耗部位の繊維層が露出した大きさが直径10mmに到達する回数とした。

- (2) 剥離強力

JIS K6301法に準じ、引張速度50mm/分で100mm剥離させた時の20mm毎のミニマム値5点の平均値をN/cmで表し剥離強力とした。

##### (3) 柔軟性

- 柔軟度試験片25mm×90mmを準備し、長手方向の下部の20mmを保持具で垂直方向に保持し、保持具より20mmの高さの位置にあるUゲージの測定部に試験片のもう一方の片端の先端から20mmの位置の中央部があたるように、試験片を曲げながら保持具をスライドさせて固定し、固定してから5分後の応力を記録計より読み取り、幅1cm当たりの応力に換算して柔軟度とした。単

位は  $\text{g}/\text{cm}$  で表す。

(4) 耐屈曲性

J I S K 6 5 4 5 法、J I S K 6 5 0 5 法に準じたテストを行い、表面に亀裂の入った回数で表し耐屈曲性とした。

5 (5) フィルム層厚さ、接着層厚さ、浸透深さ

フィルム層厚さ、接着層厚さ、および接着層の弾性高分子の基材への浸透深さは、得られた皮革様シート状物断面の電子顕微鏡写真より測定した。

参考例 1 (繊維質基材 1 の作成)

120℃で乾燥したナイロンー6 (m-クレゾール中の極限粘度 1.1) をエ  
10 クストルーダーに供給し熔融した。別途 160℃で乾燥したポリエチレンテレフ  
タレート (o-クロロフェノール中の極限粘度 0.64) を、前述とは別個のエ  
クストルーダーにて熔融した。

引き続き、ナイロンー6 混合体熔融流は導管ポリマー温度 250℃で、ポリエ  
チレンテレフタレート熔融流は 300℃で、275℃に保温されたスピンドロッ  
15 クへ導入し、中空形成吐出孔を格子状配列で有する矩形の紡糸口金を用いて両重  
合体熔融流を合流させ複合し 2 g/分・孔の量で吐出し、空気圧力 0.35 MP  
a (吐出量と複合繊維繊度から換算した紡速で約 4,860 m/min) にて高  
速牽引した。

牽引された複合繊維は、-30 kV で高電圧印加処理し、空気流とともに分散  
20 板に衝突させ、開繊し、16 分割の多層貼合せ型断面をもつ剥離分割型複合繊維  
からなるウェブとしてネットコンベアー上に幅 1 m で補集した。引き続き、得ら  
れたフリースを 100℃に加熱された上下一対のカレンダーロールに通し熱接着  
を行った。

得られたフリースをニードルパンチにて交絡処理を施した後、水に浸漬し、軽  
25 くマングルで絞った後シート状物打撃式揉み機にて剥離分割処理を行い目付 21  
0 g/m<sup>2</sup> の極細繊維不織布を得た。次いでこの不織布を 70℃の温水中で収縮  
させ収縮前の面積に対し 60% の面積の不織布 (繊維集合体) を得た。

得られた不織布を繊維質基材 1 とした。この繊維質基材 1 の目付は 350 g/

m<sup>2</sup>、厚さは1.0 mmであり、柔軟度は0.25 g/cmであった。なお分割後の各繊維の繊度は0.15 d t e xであった。

#### 参考例2（繊維質基材2の作成）

参考例1で得られた不織布（繊維質基材1）に、10重量%のポリウレタン  
5 （大日本インキ化学工業（株）製；クリスボンTF50P）ージメチルホルムアミド（以下、DMFと記す。）溶液を含浸させた後、不織布表面の余分な溶液をかきとり水中に浸漬してポリウレタンを凝固させDMFを十分に洗浄除去した後120℃で乾燥して繊維と弾性高分子からなる複合体を得た。

得られた複合体を繊維質基材2とした。得られた繊維質基材2の表面は繊維と  
10 ポリウレタンが混在するものであり、目付は455 g/cm、厚さは1.0 mm、柔軟度0.82 g/cmであった。

#### 参考例3（繊維質基材3の作成）

参考例1で得られた不織布（繊維集合体1）に、20重量%のポリウレタン水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランV2114）と着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラックHP9451）を混合した液を含  
15 浸させた後、不織布表面の余分な溶液をかきとり、90℃の熱水中に浸漬してポリウレタンを凝固させた後120℃で乾燥して複合体を得た。

得られた複合体を繊維質基材3とした。繊維質基材3の表面は繊維とポリウレタンが混在するものであり、目付は470 g/cm<sup>2</sup>、厚さは1.0 mm、柔軟  
20 度0.57 g/cmであった。

#### 実施例1

離型紙（リンテック社製R53）上に、「1液型エーテル系ポリウレタンの3  
3%水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランWLS201）100部に着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラックHS9530）  
25 5部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスターT1）を攪拌しながら添加し、粘度を8,000 mPa・sに調整した調合液」を目付け100 g/m<sup>2</sup>でコートし、温度70℃で2分間、110℃で2分間乾燥した。さらにその表面に、「エーテル系の2液型ポリウレタン系接着剤（大日本

インキ化学工業（株）製ハイドランA 4 4 1、4 5 %水分散液）1 0 0 部に反応性H-シリコーン水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコーンコンクV）2 部、触媒（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコーンキヤタリストSC 3 0）2 部、着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラックHS 9 5 3 0）5 部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスターT 1）を混合して粘度を5, 0 0 0 mP a · s に調整した調合液」を目付け1 5 0 g / m<sup>2</sup>でコートした。次いで、温度9 0 °Cで2 分乾燥後、繊維質基材2 を重ね合わせ、温度1 1 0 °Cの加熱シリンダー表面上で0. 6 mmの間隙のロールに通過させ圧着した。その後、温度6 0 °Cの雰囲気下で2 日間放置した後、離型紙を剥ぎ取り皮革様シート状物1 を得た。

得られた皮革様シート状物1 の物性を表1 に示した。

#### 実施例 2

不織布と弾性高分子とからなる繊維質基材2 の代わりに、参考例1 で得られた不織布（繊維質基材1 ）を用い、それ以外は実施例1 と同様の操作で皮革様シート状物2 を作成した。

得られた皮革様シート状物2 の物性を表1 に併せて示した。

#### 実施例 3

離型紙（旭ロール（株）社製AR 1 6 7 M）上に、「1 液型ポリカーボネート／ポリエーテル系ポリウレタンの3 3 %水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランTMS 2 3 6、ポリカーボネート／ポリエーテル=5 0 / 5 0）1 0 0 部、着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラックHS 9 5 3 0）5 部に増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスターT 1）を攪拌しながら添加し、粘度を8, 0 0 0 mP a · s に調整した調合液」を目付け1 0 0 g / m<sup>2</sup>でコートし、温度7 0 °Cで2 分間、1 1 0 °Cで2 分間乾燥した。さらにその表面に、「2 液型ポリカーボネート／ポリエーテル系のポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランTMA 4 3 7、カーボネート／エーテル=5 0 / 5 0、4 5 %水分散液）1 0 0 部にアミノ変性シリコーン水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコーン A-9 0 0）2



部、着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラックHS 9 5 3 0）  
5 部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスターT  
1）を混合して粘度を5, 0 0 0 mP a ・ s に調整した調合液」を目付け1 5 0  
g / m<sup>2</sup>でコートした。次いで、温度9 0℃で2分乾燥後、実施例1と同じ繊維  
5 質基材2を重ね合わせ、温度1 1 0℃の加熱シリンダー表面上で0. 6 mmの間  
隙のロールに通過させ圧着した。その後、温度6 0℃の雰囲気下で2日間放置し  
た後、離型紙を剥ぎ取り皮革様シート状物3を得た。

得られた皮革様シート状物3は、柔軟度1. 1 5 g / c m、かつ表面がソフト  
であり、また耐摩耗性は8 5 0回、耐屈曲性は2 0万回以上、剥離強力は3 6 N  
10 / c mであった。

#### 実施例4

、実施例1の接着剤を、「2液型ポリカーボネート／ポリエーテル系のポリウレ  
タン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランTMA 4 3 7、4 5 %  
水分散液）1 0 0部に高分子ジメチルシリコーン水分散液（大日本インキ化学工  
15 業（株）製ディックシリコーン ソフナー1 2 0）2部、着色剤（大日本インキ  
化学工業（株）製ダイラックブラックHS 9 5 3 0）5部、および増粘剤（大日  
本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスターT 1）を混合して粘度を5, 0  
0 0 mP a ・ s に調整した調合液」に変更した以外は実施例1と同様に行い、皮  
革様シート状物4を作成した。得られた皮革様シート状物4は、柔軟度1. 2 7  
20 g / c m、かつ表面がソフトであった。表1にその物性を併せて示した。

#### 実施例5

実施例3の接着剤を、「2液型ポリエーテル系のポリウレタン系接着剤（大日  
本インキ化学工業（株）製ハイドランA 4 4 1、4 5 %水分散液）1 0 0部にジ  
メチルシリコーンオイル水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリ  
25 コーン ソフナー3 0 0）2部、着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラ  
ックブラックHS 9 5 3 0）5部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）  
製ハイドランアシスターT 1）を混合して粘度を5 0 0 0 mP a ・ s に調整した  
調合液」に変更した以外は実施例3と同様に行い、皮革様シート状物5を作成し

た。

得られた皮革様シート状物 5 は、柔軟度  $1.36 \text{ g/cm}$ 、かつ表面がソフトであり、また耐摩耗性は 690 回、耐屈曲性は 20 万回以上、剥離強力は  $32 \text{ N/cm}$  であった。

#### 5 実施例 6

実施例 3 の接着剤を、「2 液型ポリエーテル系のポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン A 441、45%水分散液）100 部に反応性 H-シリコーン水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコーン コンク V）6 部、触媒（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコーン、  
10 キャタリスト SC30）2 部、着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラック HS 9530）5 部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスター T1）を混合して粘度を  $5,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  に調整した調合液」に変更し、繊維基材シート 2 の代わりに繊維基材シート 3 の水系含浸基材を用いた以外は実施例 3 と同様に行い、皮革様シート状物 6 を作成した。

15 得られた皮革様シート状物 6 は柔軟度  $0.87 \text{ g/cm}$ 、かつ表面がソフトであった。またジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエン、メチルアルコール、イソプロピルアルコールの含有量を調べたところ、検出限界の  $2 \text{ ppm}$  以下であった。表 1 にその物性を併せて示した。

#### 実施例 7

20 参考例 2 で得られた不織布と弾性高分子からなる繊維質基材 2 を用いた。

その繊維質基材 2 の表面に、「予備含浸用の弾性高分子としての水分散型ポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン A 441、45%濃度）100 部に H-シリコーン水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコーン コンク V）2 部、触媒（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコーン、  
25 シリコーン、キャタリスト SC30）2 部、着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラック HS 9530）5 部、架橋剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスター C-50）6 部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスター T1）を混合して粘度を  $5,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

a・sに調整した調合液」を直径15mmのコーティングバーで基材厚さと同じ1.0mmの間隙でコートした。次いで、温度90℃で2分間、温度110℃で1分間乾燥した。得られた繊維質基材への水系の弾性高分子（ポリウレタン）を主とする処理液の乾燥後の固形分付着量は42g/m<sup>2</sup>であり、顕微鏡による弾性高分子であるポリウレタンの表面からの浸透深さは32μmであった。

次いで、離型紙（リンテック社製R53）上に、「ポリウレタンの33%水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランWLS201）100部に増粘剤（ハイドランアシスターT1）、および着色剤（ダイラックブラックHS9530）5部を攪拌しながら添加し粘度を8,000mPa・sに調整した調合液」を目付け90g/m<sup>2</sup>でコートし、温度70℃で2分間、110℃で2分間乾燥して弾性高分子フィルムを形成した。さらにその表面に、「水分散型ポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランA441、45%濃度）100部に着色剤（ダイラックブラックHS9530）5部、熱膨張性マイクロカプセル（松本油脂製薬（株）製マツモトマイクロスフェアF-50）1.5部、および増粘剤（ハイドランアシスターT1）を混合して粘度を5,000mPa・sに調整した調合液」を目付け150g/m<sup>2</sup>でコートした。次いで、温度90℃で2分乾燥後、不織布と弾性高分子からなる繊維質基材2を重ね合わせ、温度110℃の加熱シリンダー表面上で0.6mmの間隙のロールに通過させ圧着した。その後、温度60℃の雰囲気下で2日間放置した後、離型紙を剥ぎ取り皮革様シート状物7を得た。得られた皮革様シート状物7は、柔軟度0.55g/cm、かつ表面がソフトであった。表2にその物性を示した。

#### 実施例8

実施例7で用いた繊維質基材2の表面に処理する水系の弾性高分子を主とする処理液の乾燥後の固形分付着量を34g/m<sup>2</sup>とする以外は、実施例7と同様の操作で皮革様シート状物8を作成した。この場合の顕微鏡による弾性高分子であるポリウレタンの表面からの浸透深さは25μmであった。

得られた皮革様シート状物8は、柔軟度0.90g/cm、かつ表面がソフトであった。その物性を表2に併せて示した。

## 実施例 9

実施例 7 で用いた繊維質基材 2 の代わりに繊維基材シート 3 の水系含浸基材を用いた以外は実施例 7 と同様に行い、皮革様シート状物 9 を作成した。ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエン、メチルアルコール、イソプロピルアルコールの含有量を調べたところ、検出限界の 2 p p m 以下であった。得られた皮革様シート状物 9 の物性は表 2 に併せて示した。

## 実施例 10

参考例 1 で得られた繊維質基材 1（不織布）を用いた。

その繊維質基材 1 の表面に、実施例 7 と同様に水系の弾性高分子を主とする処理液をコートし、乾燥した。得られた繊維質基材 1 への水系の弾性高分子（ポリウレタン）を主とする処理液の乾燥後の固形分付着量は  $42 \text{ g/m}^2$  であり、顕微鏡による弾性高分子であるポリウレタンの表面からの浸透深さは  $25 \mu\text{m}$  であった。

次いで、離型紙（リンテック社製 R 5 3）上に、「ポリウレタンの 33% 水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン W L S 2 0 1）100 部に増粘剤（ハイドランアシスター T 1）、および着色剤（ダイラックブラック H S 9 5 3 0）5 部を攪拌しながら添加し粘度を  $8,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  に調整した調合液」を目付け  $90 \text{ g/m}^2$  でコートし、温度  $70^\circ\text{C}$  で 2 分間、 $110^\circ\text{C}$  で 2 分間乾燥して弾性高分子フィルムを形成した。さらにその表面に、「水分散型ポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン A 4 4 1、45% 濃度）100 部に着色剤（ダイラックブラック H S 9 5 3 0）5 部および増粘剤（ハイドランアシスター T 1）を混合して粘度を  $6,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  に調整した調合液」を目付け  $150 \text{ g/m}^2$  でコートした。次いで、温度  $90^\circ\text{C}$  で 2 分乾燥後、繊維質基材 1 を重ね合わせ、温度  $110^\circ\text{C}$  の加熱シリンダー表面上で  $0.6 \text{ mm}$  の間隙のロールに通過させ圧着した。その後、温度  $60^\circ\text{C}$  の雰囲気下で 2 日間放置した後、離型紙を剥ぎ取り皮革様シート状物 10 を得た。ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、トルエン、メチルアルコール、イソプロピルアルコールの含有量を調べたところ、検出限界の 2 p p m 以下であった。得られた

皮革様シート状物 10 の物性は表 2 に併せて示した。

#### 比較例 1

実施例 1 の接着剤をシリコン化合物を含まない「ポリエーテル系のポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン A 4 4 1、4 5 % 水分  
5 分散液）1 0 0 部に着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラック H S 9 5 3 0）5 部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン アシスター T 1）を混合して粘度を 5, 0 0 0 m P a ・ s に調整した調合液」に変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、シート状物 1 1 を得た。

得られたシート状物 1 1 は、柔軟度 1. 5 1 g / c m で表面の硬いものであった。  
10 またシリコンを含有していないために接着層の基材内部への浸透深さが 5  $\mu$  m と浅く、耐摩耗性に劣るものであった。表 3 にその物性を示した。

#### 比較例 2

実施例 3 の接着剤を、シリコン化合物を含まない「ポリエーテル系のポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン A 4 4 1、4 5 % 水分  
15 分散液）1 0 0 部に着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラック H S 9 5 3 0）5 部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドラン アシスター T 1）を混合して粘度を 5, 0 0 0 m P a ・ s に調整した調合液」に変更した以外は、実施例 3 と同様にしてシート状物 1 2 を得た。

得られたシート状物 1 2 は、柔軟度 2. 1 2 g / c m で表面の硬いものであり、  
20 また耐摩耗性は 3 5 0 回、耐屈曲性は 1 6 万回以上、剥離強力は 3 5 N / c m であった。

#### 比較例 3

離型紙（リンテック社製 R 5 3）上に、ポリウレタンとして固形分濃度 1 6 % の DMF、メチルエチルケトンの混合有機溶剤溶液（大日本インキ化学工業  
25 （株）製クリスボン N B 1 3 0）1 0 0 部に着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラック L 1 7 7 0 S）5 部を攪拌しながら添加した調合液を目付け 1 7 0 g / m<sup>2</sup> でコートし、温度 9 0 °C で 2 分間、1 2 0 °C で 2 分間乾燥した。さらにその表面に、固形分濃度 2 6 % の DMF、メチルエチルケトン溶

液の接着剤（大日本インキ化学工業（株）製TA290：TA265＝50：50）100部に架橋剤6部（大日精化工業（株）製レザミンNE架橋剤）、触媒0.3部（大日本インキ化学工業（株）製クリスボンアクセルT）および着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイヤラックブラックSL3430）5部を混合した調合液を目付け130 g/m<sup>2</sup>でコートした。次いで、温度90℃で2分乾燥後、参考例2で得られた繊維質基材2を重ね合わせ、温度110℃の加熱シリンドー表面上で0.6 mmの間隙のロールに通過させ圧着した。その後、温度60℃の雰囲気下で2日間放置した後、離型紙を剥ぎ取りシート状物13を得た。得られたシート状物13の物性を表3に併せて示した。

#### 10 比較例4

実施例7で用いた繊維質基材2の表面への、水系の弾性高分子を主とする処理液による表面処理を行わない以外は、実施例7と同様の操作でシート状物14を作成した。

得られたシート状物14は、紙のように折れるものであり風合いも硬く、本発明の目的としている各物性は得ることが出来ず、人工皮革としては不適なものであった。また顕微鏡での断面の観察では、ラミネートに用いた接着剤が繊維集合体の表面から内部に深く浸透していた。その物性を表3に併せて示した。

#### 比較例5

実施例7で用いた繊維質基材2の表面に、実施例7で用いた水系の弾性高分子を主とする処理液を、厚さ0.3 mmのドクターナイフで不織布厚さの80%の間隙0.8 mmでコートした。次いで、温度90℃で2分間、温度110℃で1分間乾燥した。得られた繊維質基材へのポリウレタン付着量は18 g/m<sup>2</sup>であり、顕微鏡による弾性高分子の基材表面からの浸透深さは86 μmであり、浸透部分で弾性高分子は連続せずに分離したものであった。次いで実施例7と同様の操作でシート状物15を作成した。

得られたシート状物15は、紙のように折れるものであり風合いも硬く、本発明の目的としている各物性は得ることが出来ず人工皮革としては不適なものであった。顕微鏡での断面の観察では接着剤が繊維集合体の表面から内部に深く浸透

していたものの接着剤層を形成しないものであった。その物性を表 3 に併せて示した。

表 1

No.	実施例 1	実施例 2	実施例 4	実施例 6
繊維質基材	不織布	不織布	不織布	不織布
厚さ mm	1.0	1.0	1.0	1.0
弾性高分子のタイプ	溶剤系	なし	溶剤系	水系
フィルム層	水系	水系	水系	水系
厚さ $\mu\text{m}$	40	40	40	40
接着剤層	水系	水系	水系	水系
厚さ $\mu\text{m}$	70	70	70	70
フィルム側塗布量 (wet) $\text{g}/\text{m}^2$	150	150	150	150
基材側塗布量 (dry) $\text{g}/\text{m}^2$	—	—	—	—
浸透深さ $\mu\text{m}$	10	30	10	15
シリコーン	H シリコーン*	H シリコーン*	ジメチルシリコーン	H シリコーン*
柔軟度 $\text{g}/\text{cm}$	0.95	0.55	1.27	0.87
耐摩耗性 回	1,000	920	720	1,050
耐屈曲性 回	20 万回以上	20 万回以上	20 万回以上	20 万回以上
剥離強力 $\text{N}/\text{cm}$	37	35	33	33

H シリコーン\* ; 反応性 H シリコーン

溶剤系: 有機溶媒を使用したことを示す。

水系: 水溶液または水分散液で使用了ことを示す。

表 2

No.	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
繊維質基材	不織布	不織布	不織布	不織布
厚さmm	1.0	1.0	1.0	1.0
弾性高分子のタイプ	溶剤系	溶剤系	水系	なし
フィルム層	水系	水系	水系	水系
厚さ $\mu\text{m}$	35	35	35	35
接着剤層	水系	水系	水系	水系
厚さ $\mu\text{m}$	110	100	110	90
フィルム側塗布量(wet) $\text{g}/\text{m}^2$	150	150	150	150
気泡含有の有無	有り	有り	有り	無し
基材側塗布量(dry) $\text{g}/\text{m}^2$	42	34	42	42
浸透深さ $\mu\text{m}$	32	25	20	25
シリコーン	Hシリコーン*	Hシリコーン*	Hシリコーン*	Hシリコーン*
柔軟度 $\text{g}/\text{cm}$	0.55	0.90	1.10	1.05
耐摩耗性 回	1,600	2,100	1,500	1,200
耐屈曲性 回	20万回以上	20万回以上	20万回以上	20万回以上
剥離強力 $\text{N}/\text{cm}$	44	44	33	31

Hシリコーン\* ; 反応性Hシリコーン

表 3

No.	比較例 1	比較例 3	比較例 4	比較例 5
繊維質基材	不織布	不織布	不織布	不織布
厚さmm	1.0	1.0	1.0	1.0
弾性高分子のタイプ	溶剤系	溶剤系	溶剤系	溶剤系
フィルム層	水系	溶剤系	水系	水系
厚さ $\mu\text{m}$	40	40	40	40
接着剤層	水系	溶剤系	水系	水系
厚さ $\mu\text{m}$	70	70	80	80
フィルム側塗布量(wet) $\text{g}/\text{m}^2$	150	150	150	150
気泡含有の有無	無し	無し	有り	有り
基材側塗布量(dry) $\text{g}/\text{m}^2$	—	—	—	18
浸透深さ $\mu\text{m}$	5	5	5	86**
シリコーン	無し	Hシリコーン*	無し	Hシリコーン*
柔軟度 $\text{g}/\text{cm}$	1.51	1.35	1.50	1.70
耐摩耗性 回	370	370	390	460
耐屈曲性 回	18万回	14万回	7万回	6万回
剥離強力 $\text{N}/\text{cm}$	37	29	7	11

Hシリコーン\* ; 反応性Hシリコーン

86\*\* ; 接着剤が連続しておらず接着層を形成していない。



## 請 求 の 範 囲

1. 繊維質基材と弾性体フィルム層とが、シリコン化合物を含有しかつ水溶性または水分散性の弾性高分子よりなる接着剤層を介して接着されていることを特徴とする皮革様シート状物。  
5
2. 該シリコン化合物は、水溶性または水分散性である請求項 1 記載の皮革様シート状物。
- 10 3. 該接着剤層は、さらに気泡含有マイクロカプセル粒子を含有している請求項 1 記載の皮革様シート状物。
4. 該接着剤層は、その繊維質基材との接触界面において繊維質基材表面から 15～50  $\mu\text{m}$  の厚さで繊維質基材中へ浸入して接合されている請求項 1 記載  
15 の皮革様シート状物。
5. 該接着剤層は、少なくとも 2 種の異なる層より形成され、少なくとも該繊維質基材側の層は、シリコン化合物を含有している、請求項 1 記載の皮革様シート状物。  
20
6. 該接着剤層は、少なくとも 2 種の異なる層より形成され、該繊維質基材側の層はシリコン化合物を含有しかつ他の層は気泡含有マイクロカプセル粒子を含有している、請求項 1 記載の皮革様シート状物。
- 25 7. 該接着剤層は、30～150  $\mu\text{m}$  の厚さを有する請求項 1 記載の皮革様シート状物。
8. 該繊維質基材は、繊維および弾性高分子からなる複合体である請求項 1

記載の皮革様シート状物。

9. 該弾性高分子はポリウレタンである請求項8記載の皮革様シート状物。

5 10. 該繊維質基材はそれを構成する繊維は、ポリエステルより形成された極細繊維を含有している請求項1記載の皮革様シート状物。

11. 該弾性体フィルム層は、10～100 $\mu$ mの厚さを有する請求項1記載の皮革様シート状物。

10

12. 該弾性体フィルム層は、ポリウレタンよりなるフィルム層である請求項1記載の皮革様シート状物。

13. 有機溶剤の含有量が、0.05重量%以下である請求項1記載の皮革様  
15 シート状物。

14. 繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せて皮革様シート状物を製造する方法において、該繊維質基材または弾性体フィルム層の少なくともいずれか一方の貼り合せ面上に、シリコン化合物を含有しかつ弾性高分子の水溶液または水分散液を塗布し、乾燥することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。  
20

15. 該繊維質基材側の貼り合せ面上にシリコン化合物を含有しかつ弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し、一方該弾性体フィルム層側の貼り合せ面に、弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し、繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せ乾燥することを特徴とする請求項14記載の皮革様シート状物の製造方法。  
25

16. 該繊維質基材側の貼り合せ面上にシリコン化合物を含有しかつ弾性高

分子の水溶液または分散液を塗布し、一方該弾性体フィルム層側の貼り合せ面に、熱膨張性マイクロカプセルを含有する弾性高分子の水溶液または分散液を塗布し、繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せ乾燥することを特徴とする請求項 1 4 記載の皮革様シート状物の製造方法。

5

1 7. 該繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せて、繊維質基材層の接着剤層との接触界面において接着剤層を繊維質基材の表面から 1 5 ~ 5 0  $\mu$ m の厚さで浸入させる請求項 1 4 記載の皮革様シート状物の製造方法。

10 1 8. 該繊維質基材と弾性体フィルム層とを貼り合せ、乾燥後 1 0 0℃ ~ 1 5 0℃ の熱ロールにてニップする請求項 1 4 記載の皮革様シート状物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> D06N3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> D06N3/00-3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-49369 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 6-146174 A (Achilles Corp.), 27 May, 1994 (27.05.94), Full text (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 April, 2005 (26.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> D06N3/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> D06N3/00-3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2003-49369 A (株式会社クラレ) 2003.02.21, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 6-146174 A (アキレス株式会社) 1994.05.27, 全文 (ファミリーなし)	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

7722